

10/538603

Rec'd PCT/PTO 09 JUN 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Juni 2004 (24.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/052774 A2(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01B 3/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2003/004086

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Dezember 2003 (11.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 58 072.3 11. Dezember 2002 (11.12.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Sei-
del-Platz 4, 81737 München (DE). DOW CORNING
CORPORATION [US/US]; 2200 West Salzburg Road,
Midland, MI 48611 (US).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): AUNER, Norbert
[DE/DE]; Marie-Curie-Str. 11, 60439 Frankfurt am Main
(DE).(74) Anwälte: DÖRING, Werner usw.; Hauck, Graalfs,
Döring und Partner, Mörikestrasse 18, 40474 Düsseldorf
(DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AU,
AZ, BA, BB, BR, BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, DM,
DZ, EC, GD, GE, GH, GM, HR, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, RO, RU,
SD, SG, SI, TJ, TM, TN, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des BerichtsZur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

WO 2004/052774 A2

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG VON WASSERSTOFF

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing hydrogen by reacting amorphous silicon with water, an alcohol or a carboxylic acid. Said method can be carried out independently of carbon sources and water sources and performed in situ without any hydrogen transport or storage problems.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff durch Umsetzung von amorphem Silicium mit Wasser, einem Alkohol oder einer Karbonsäure beschrieben. Dieses Verfahren kann unabhängig von C-Quellen und Wasser-Quellen durchgeführt werden und ist vor Ort ohne Transport- und Lagerungsprobleme für den Wasserstoff durchführbar.

Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff.

Wasserstoff wird in herkömmlicher Weise aus Kohlenwasserstoffen erzeugt, d. h. aus den Kohlenwasserstoffen enthaltenden Energieträgern Kohle, Erdöl, Erdgas. Ferner ist es bekannt, Wasserstoff auf elektrolytische Weise aus Wasser zu gewinnen. Dieses Verfahren ist jedoch sehr energieaufwendig (etwa 5 kWh/m³H₂). Darüber hinaus steht Wasser nur in bestimmten Gebieten der Erde in großem Umfang zur Verfügung (nicht in Wüstengegenden). Berücksichtigt man das Diffusionsverhalten von Wasserstoff, sind dessen Lagerung und dessen Transport sehr gefährlich, da sich bei Vermischung mit Luft explosive Gemische (Knallgas) bilden. Eine Wasserstoffverflüssigung zur Lagerung ist mit einem hohen Energieaufwand verbunden.

Wasserstoff gilt als Energiequelle der Zukunft, da bei der Energieerzeugung aus Wasserstoff (Verbrennung mit Sauerstoff zu Wasser) keine umweltschädigenden Gase (CO , CO_2 , SO_2 etc.) erzeugt werden. Andererseits bringt jedoch die herkömmliche Erzeugung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen die Erzeugung von umweltschädigenden Substanzen (CO , CO_2 etc.) mit sich, die bei der Energieerzeugung aus Wasserstoff gerade vermieden werden sollen. Dieser Weg zur Erzeugung von Wasserstoff stellt daher letztendlich keine Lösung für die immer größer werdenden Umweltprobleme dar und bringt darüber hinaus eine verstärkte Ausbeutung der Kohle-/Gas-/Öl-Reserven mit sich. Letztendlich wird durch diese herkömmliche Erzeugung von Wasserstoff das Problem der Umweltverschmutzung nur vom Ort der Energieerzeugung zum Ort der Wasserstoffherzeugung verlagert.

Wünschenswert ist daher eine Wasserstoffherzeugung, die vor Ort nicht aus C-Quellen durchgeführt werden kann.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff zu schaffen, das unabhängig von C-Quellen durchgeführt werden kann.

Zur Lösung dieser Aufgabe zeigt die Erfindung drei Wege auf. Nach einem ersten Lösungsweg wird erfindungsgemäß ein Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff durch Umsetzung von amorphem Silicium mit Wasser zur Verfügung gestellt.

Für das erfindungsgemäße Verfahren dient amorphes Silicium als Ausgangssubstanz. Die Herstellung von amorphem Silicium ist bekannt und wird darüber hinaus mit neuen Verfahren in

den deutschen Patentanmeldungen 102 17 140.8, 102 17 124.6 und 102 17 126.2 vorgeschlagen. Als Ausgangsstoff für die Herstellung von amorphem Silicium dient letztendlich Siliciumdioxid, das in großem Umfang als natürliches Vorkommen auf der Erde vorhanden ist (insbesondere auch in Wüstengebieten), so dass letztendlich amorphes Silicium eine sichere Quelle für die Herstellung von Wasserstoff darstellt, mit der Wasserstoff vor Ort, d. h. unabhängig von C-Quellen und/oder Wasserquellen, ohne Transport- und Lagerungsprobleme erzeugt werden kann.

Als amorph werden Festkörper bezeichnet, deren molekulare Bausteine nicht in Kristallgittern, sondern regellos angeordnet sind. Amorphes Silicium (a-Si) lässt sich wesentlich kostengünstiger herstellen als kristallines Silicium.

Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Grenzen zwischen amorphem und mikrokristallinem bzw. feinkristallinem Silicium nicht exakt gezogen werden können. Die Erfindung schließt daher ein, dass die erfindungsgemäße Erzeugung von Wasserstoff auch mit mikrokristallinem bzw. feinstkristallinem Silicium durchführbar ist. Geeignete Grenzen sind empirisch zu ermitteln.

In der vorstehend erwähnten älteren deutschen Patentanmeldung 102 17 140.8 ist erwähnt, dass es einerseits reines amorphes Silicium, das eine schwarze Farbe besitzt und nicht „oberflächenbelegt“ ist sowie sich durch ein besonders hohes Reaktionsvermögen auszeichnet, und andererseits amorphes Silicium gibt, das als braunes Pulver anfällt und „oberflächenbelegt“ ist, beispielsweise mit Cl, Silylchlor-

rid oder O_2 oder HO belegt ist. Mit „oberflächenbelegt“ ist eine chemische Belegung gemeint.

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich grundsätzlich mit beiden Arten von amorphem Silicium durchführen, wobei das nicht chemisch belegte, schwarze amorphe Silicium allgemein eine bessere Reaktivität besitzt als das chemisch belegte, braune (gelbe) amorphe Silicium.

Vorzugsweise wird daher schwarzes chemisch unbelegtes amorphes Silicium für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich in vorteilhafter Weise bei Raumtemperatur durchführen, wenn eine entsprechende Reaktivität des amorphen Siliciums existiert, was insbesondere bei dem schwarzen chemisch unbelegten amorphen Silicium der Fall ist.

Bei der Verwendung von braunem chemisch belegten amorphen Silicium ist die Reaktivität des Siliciums von der Belegung abhängig. So kann die Reaktivität (Reaktionstemperatur) des amorphen Siliciums gezielt durch Steuerung der chemischen Belegung gesteuert werden. Untersuchungen haben ergeben, dass mit NH_3 belegtes amorphes braunes Silicium eine bessere Reaktivität hat als mit O_2 belegtes amorphes braunes Silicium.

Wie vorstehend erwähnt, lässt sich das erfindungsgemäße Verfahren unter Umständen auch mit mikrokristallinem bzw. feinkristallinem Silicium in Pulverform durchführen, wo-

bei diese Substanz eine noch geringere Reaktivität als das vorstehend erwähnte braune amorphe Silicium hat.

Bei der Umsetzung des amorphen Siliciums mit Wasser zur Erzeugung von Wasserstoff (Hydrolyse von Si_{am}) entsteht neben Wasserstoff Siliciumdioxid (SiO_2), das verwertbar bzw. recyclebar ist.

Bei dem zweiten Weg zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Wasserstoff durch Umsetzung von amorphem Silicium mit einem Alkohol erzeugt. Als Alkohole (ROH) werden vorzugsweise solche eingesetzt, bei denen R Me (Methyl) oder Et (Ethyl) bedeutet. Die Reaktion von Si_{am} mit Alkoholen liefert Tetraalkoxysilane ($\text{Si}(\text{OR})_4$), wobei R allgemein einen organischen Rest, vorzugsweise Alkylrest, bedeutet. Diese Tetraalkoxysilane, auch als Kieselsäureester bezeichnet, werden in herkömmlicher Weise durch Umsetzen von Siliciumhalogeniden mit Alkoholen hergestellt. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die direkte Herstellung aus Silicium, so dass eine Verfahrensstufe gespart wird. Für die Tetraalkoxysilane gibt es eine Vielzahl von Verwendungsarten, so dass diese Verbindungen als bei dem erfindungsgemäßen Verfahren anfallendes Nebenprodukt große Bedeutung haben.

Bei einem dritten Weg des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Wasserstoff durch Umsetzung von amorphem Silicium mit einer Karbonsäure erzeugt. Vorzugsweise findet hierbei Essigsäure (CH_3COOH) Verwendung, wobei bei der Umsetzung von Si_{am} mit Essigsäure festes Siliciumtetraacetat erzeugt wird, das als

Grundstoff für den Aufbau von Organosilanen und Siloxanen/Silikonen große Bedeutung besitzt.

Erfindungsgemäß ist vorzugsweise ferner vorgesehen, dass die bei der Wasserstofferzeugung mit einem Alkohol oder einer Karbonsäure gewonnenen Verbindungen $\text{Si}(\text{OR})_4$, wobei R einen organischen Rest, insbesondere Alkyl- oder Karbonsäurerest, bildet, durch Hydrolyse in $\text{SiO}_2 + \text{HOR}$ überführt werden. Auf diese Weise können, wenn der Bedarf an der Verbindung $\text{Si}(\text{OR})_4$, insbesondere $\text{Si}(\text{OAc})_4$, gedeckt ist, der Alkohol bzw. die Karbonsäure (Essigsäure) wiedergewonnen werden.

Der auf erfindungsgemäße Weise equimolar erzeugte H_2 kann in mobilen (Brennstoffzelle) und stationären Systemen Verwendung finden. In Bezug auf die Verwendung in Brennstoffzellen wurde bisher der benötigte Wasserstoff in Konvertern vor der Brennstoffzelle aus CH_3OH oder CH_4 erzeugt, wobei in jedem Falle CO_2 produziert wurde. Das erfindungsgemäße Verfahren ist demgegenüber CO_2 -frei, und es fallen wertvolle und praktisch ungiftige Produkte an, die bei Sättigung des Bedarfs recyclebar sind.

Wie bereits erwähnt, können bei dem braunen amorphen Silicium durch Deaktivierung der Si-Oberfläche (chemische Beladung) beliebige Temperaturen für die Reaktion zur Wasserstofferzeugung eingestellt werden.

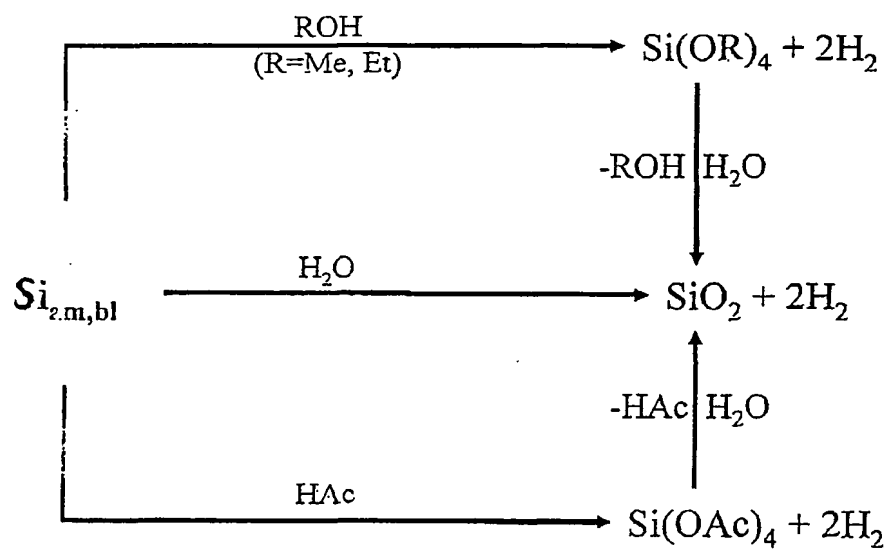
Nachfolgend ist der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens für Methyl-, Ethylalkohol einerseits und Essigsäure andererseits dargestellt. Hierbei bedeuten:

R = Methyl, Ethyl

am = amorph

bl = black (schwarz)

Ac = Acetat.



Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff durch Umsetzung von amorphem Silicium mit Wasser.
2. Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff durch Umsetzung von amorphem Silicium mit einem Alkohol.
3. Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff durch Umsetzung von amorphem Silicium mit einer Karbonsäure.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass schwarzes, chemisch unbelegtes, amorphes Silicium eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es bei Raumtemperatur durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass braunes, chemisch -belegtes, amorphes Silicium verwendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktivität (Reaktionstemperatur) des amorphen Siliciums durch Steuerung der chemischen Belegung desselben gesteuert wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die bei der Wasserstoffherzeugung mit einem Alkohol oder einer Karbonsäure gewonnenen Verbindungen Si(OR)_4 , wobei R einen organischen Rest, insbesondere Alkyl- oder Karbonsäurerest, bedeutet, durch Hydrolyse in SiO_2 + HOR überführt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 03/04086

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C01B3/08 C01B3/06 C01B33/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.	
X	WO 02/090257 A (AUNER NORBERT ; WACKER CHEMIE GMBH (DE); DOW CORNING (US)) 14 November 2002 (2002-11-14) page 2, line 13 - page 3, line 2 -----	1,4-7
X	WO 02/14213 A (UNIV BRITISH COLUMBIA) 21 February 2002 (2002-02-21) example 14; table 15 -----	1,4-7
X	DE 101 55 171 A (HERBST DANIEL) 6 June 2002 (2002-06-06) the whole document -----	1,4-7
X	GB 427 967 A (GEORGE FRANCOIS JAUBERT) 30 April 1935 (1935-04-30) claims -----	1
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 April 2004	Date of mailing of the international search report 04.08.2004	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5518 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Van der Poel, W	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 03/04086

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 528 498 C (ELEK ZITAETS AKT GES VORM SCHU) 30 June 1931 (1931-06-30) the whole document	1
A	----- "Römpp Chemie Lexicon, 9. Auflage" 1992, GEORG THIEME VERLAG, STUTTGART 187670, XP002277111 page 4163 - page 4165 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 03/04086

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02090257	A	14-11-2002	DE 10201773 A1 WO 02090257 A1 EP 1385784 A1 US 2004151664 A1	07-11-2002 14-11-2002 04-02-2004 05-08-2004
WO 0214213	A	21-02-2002	US 6440385 B1 US 2002048548 A1 AU 7952301 A WO 0214213 A2 CA 2418823 A1 CN 1469841 T EP 1311456 A2 JP 2004505879 T	27-08-2002 25-04-2002 25-02-2002 21-02-2002 21-02-2002 21-01-2004 21-05-2003 26-02-2004
DE 10155171	A	06-06-2002	DE 10155171 A1	06-06-2002
GB 427967	A	30-04-1935	NONE	
DE 528498	C	30-06-1931	NONE	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE 03/04086

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

SEE SUPPLEMENTAL SHEET

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1, 4-7

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box II

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1 and 4-7

Method for producing hydrogen by reacting amorphous silicon with water.

2. Claims 2 and 4-8

Method for producing hydrogen by reacting amorphous silicon with an alcohol.

3. Claims 3-8

Method for producing hydrogen by reacting amorphous silicon with a carboxylic acid.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

/DE 03/04086

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01B3/08 C01B3/06 C01B33/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/090257 A (AUNER NORBERT ; WACKER CHEMIE GMBH (DE); DOW CORNING (US)) 14. November 2002 (2002-11-14) Seite 2, Zeile 13 - Seite 3, Zeile 2 -----	1,4-7
X	WO 02/14213 A (UNIV BRITISH COLUMBIA) 21. Februar 2002 (2002-02-21) Beispiel 14; Tabelle 15 -----	1,4-7
X	DE 101 55 171 A (HERBST DANIEL) 6. Juni 2002 (2002-06-06) das ganze Dokument -----	1,4-7
X	GB 427 967 A (GEORGE FRANCOIS JAUBERT) 30. April 1935 (1935-04-30) Ansprüche -----	1
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. April 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04.08.2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van der Poel, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ionales Aktenzeichen

DE 03/04086

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 528 498 C (ELEK ZITAETS AKT GES VORM SCHU) 30. Juni 1931 (1931-06-30) das ganze Dokument -----	1
A	"Römpf Chemie Lexicon, 9. Auflage" 1992, GEORG THIEME VERLAG, STUTTGART 187670, XP002277111 Seite 4163 - Seite 4165 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 03/04086

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich _____
2. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich _____
3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____
4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:
1, 4-7

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1, 4-7

Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff durch Umsetzung von amorphem Silicium mit Wasser.

2. Ansprüche: 2, 4-8

Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff durch Umsetzung von amorphem Silicium mit einem Alkohol.

3. Ansprüche: 3-8

Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff durch Umsetzung von amorphem Silicium mit einer Carbonsäure.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

/DE 03/04086

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 02090257 A	14-11-2002	DE 10201773 A1	07-11-2002
		WO 02090257 A1	14-11-2002
		EP 1385784 A1	04-02-2004
WO 0214213 A	21-02-2002	US 6440385 B1	27-08-2002
		US 2002048548 A1	25-04-2002
		AU 7952301 A	25-02-2002
		WO 0214213 A2	21-02-2002
		CA 2418823 A1	21-02-2002
		CN 1469841 T	21-01-2004
		EP 1311456 A2	21-05-2003
		JP 2004505879 T	26-02-2004
DE 10155171 A	06-06-2002	DE 10155171 A1	06-06-2002
GB 427967 A	30-04-1935	KEINE	
DE 528498 C	30-06-1931	KEINE	